

Estudio de la respuesta espectral en el visible de películas delgadas de ZnSe

A. Pardo¹, H.G. Castro-Lora², J. Torres³, L.D. López-Carreño⁴,
H. M. Martínez⁵ y N. T. Ramírez⁶

Recepción: 02-10-2012, Aceptación: 30-07-2013, En línea: 01-07-2014

PACS:73.50pz
doi:10.17230/ingciencia.10.20.2

Resumen

En este trabajo es presentado el estudio de la fotoconductividad en películas delgadas de ZnSe depositadas sobre sustratos de vidrio a diferentes temperaturas, en condiciones de alto vacío usando la técnica de evaporación térmica. El efecto de la temperatura de sustrato sobre la fotoconductividad espectral y las propiedades morfológicas de las películas delgadas de ZnSe fueron estudiados. Para las medidas de fotoconductividad se depositaron contactos de cobre sobre las muestras. Se midieron las respuestas espectrales para las muestras para el rango comprendido entre 290 y 500 nm.

¹ Magíster en Ciencias-Física, appardog@unal.edu.co, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia

² Magíster en Ciencias-Física, hgcastrol@unal.edu.co, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.

³ Doctor en Ciencias-Física, njtorress@unal.edu.co, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.

⁴ Doctor en Ciencias Exactas, ldlopezca@unal.edu.co, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.

⁵ Doctor en Ciencias-Física, hmmartinezca@unal.edu.co, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.

⁶ Especialista en Física de Materiales y Materia Condensada, ntramirez@unal.edu.co, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.

En todas las muestras la señal presenta dos contribuciones asociadas a las transiciones $E(\Gamma_7^V \sim \Gamma_6^C)$ y $E_g(\Gamma_8^V \sim \Gamma_6^C)$ con valores promedio de energía de 3,35 y 2,80 eV, respectivamente. El tiempo de respuesta de las muestras está asociado a la morfología de las muestras. En las muestras preparadas a bajas temperaturas se obtuvieron tiempos de respuesta del orden de los segundos, mientras que, el tiempo disminuye en un orden de magnitud en las muestras preparadas a temperatura de sustrato de 250 °C.

Palabras clave: películas delgadas ZnSe; fotoconductividad; microscopio electrónico de barrido

Study of the Spectral Response in the Visible Spectral Region of the ZnSe thin Films

Abstract

In this work are presented results in the study of photoconductivity of ZnSe thin films deposited on glass substrate. The effect of substrate temperature on the spectral photoconductivity and morphological properties of ZnSe thin films were studied. The Spectral response appeared between 290 and 500 nm. In the spectral responses were found two contributions associated with transitions labeled $E(\Gamma_7^V \sim \Gamma_6^C)$ and $E_g(\Gamma_8^V \sim \Gamma_6^C)$, with energy values of 3.35 and 2.80 eV, respectively. The response time of the sample is associated with the morphology of the samples. In the samples prepared at lower temperatures were obtained response times on the order of seconds, whereas the time decreases by one magnitude order in the samples prepared at the substrate temperature of 250 °C.

Key words: ZnSe thin films; photoconductivity; SEM.

1 Introducción

El ZnSe hace parte de la familia de compuestos semiconductores de los grupos II-VI, el cual se destaca por sus aplicaciones tecnológicas, principalmente debido a su respuesta óptica en el espectro NUV-VIS. Este semiconductor viene siendo utilizado como elemento activo en dispositivos emisores de luz [1], foto-detectores [2], celdas solares [3], sensores de gas [4] y pantallas fluorescentes [5].

Su respuesta óptica se debe fundamentalmente al tamaño de su brecha de energía prohibida o gap del semiconductor la cual se encuentra ubicada en 2,87 eV [6],[7], valor que se encuentra en el azul del espectro visible.

Este material puede cristalizar en dos tipos de estructuras cristalinas: Zincblenda (cúbica) y Wurtzita (hexagonal), cuyos sistemas cristalinos asociados a estas estructuras son $Fm\bar{3}m$ y $P6_3mc$, respectivamente. La fabricación de ZnSe en forma de película delgadas se ha realizado a partir de diferentes técnicas: haces moleculares (Molecular Beam Epitaxy, MBE) [8], depósito químico en fase vapor con precursores orgánico-metálicos (Metal Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD) [9], spray pirolisis [10], evaporación asistida por láser pulsado [11], métodos químicos [12] y pulverización catódica [13]. Este trabajo presenta el estudio de las propiedades opto-eléctricas (respuesta espectral y temporal) y morfológicas de las películas delgadas de ZnSe en función de la temperatura de sustrato, las cuales fueron depositadas sobre sustratos de vidrio por evaporación térmica de alto vacío.

2 Detalles Experimentales

Las películas se depositaron sobre sustratos de vidrio del tipo *Corning glass* por evaporación térmica de ZnSe (99,995%) a una presión base de $2,5 \times 10^{-5}$ mbar durante 10 minutos. Las temperaturas de sustrato a las que fueron depositadas las películas fueron de 100, 200 y 250 °C. El depósito del material se realizó utilizando un sistema de evaporación compuesto por una fuente de evaporación y un sistema porta-sustratos. La fuente de evaporación está compuesta por un evaporador cilíndrico de grafito, el cual se coloca en el interior de una resistencia cilíndrica también construida en grafito, Figura 1.

Para realizar las medidas de respuesta espectral (SR) de las películas, a todas ellas se les depositó contactos de cobre utilizando la técnica de evaporación térmica a última presión de $2,5 \times 10^{-5}$ mbar (Figura 2). La caracterización opto-eléctrica de las películas se llevó a cabo a temperatura ambiente usando el montaje experimental de la Figura 3a. La luz proveniente de la lámpara halógena se colima y se envía al interior de un monocromador con 1/4 de m de distancia focal.

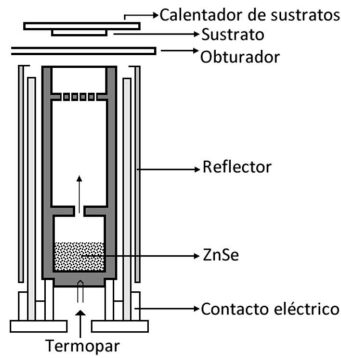


Figura 1: Fuente de evaporación utilizada para depositar películas delgadas de ZnSe.

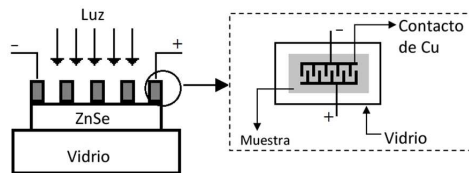


Figura 2: Vista transversal y superior de las muestras fotoconductoras fabricadas.

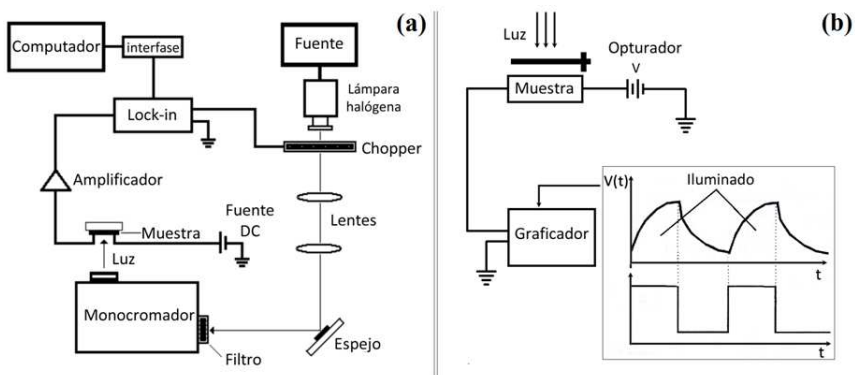


Figura 3: (a) Diseño experimental para las medidas de fotoconducividad. (b) Circuito empleado para medir la variación del foto-voltaje en el tiempo y determinar el tiempo de respuesta de las películas delgadas de ZnSe.

Para medir el tiempo de respuesta de la muestra se utilizó el circuito mostrado en la Figura 3(b). Luz monocromática pulsada se envía sobre la superficie de la muestra; por el efecto de la iluminación la señal de fotocorriente se incrementa en el tiempo, variación que es registrada con graficador. Para cada muestra, se realizaron mediciones con un haz de luz de 370 nm de longitud de onda variando el voltaje de polarización entre 20 y 100 V.

La caracterización morfología de la superficie de las películas delgadas de ZnSe se realizó a partir de imágenes tomadas con un Microscopio Electrónico de Barrido (cuyas siglas en inglés son SEM: Scanning Electron Microscopy) de alta resolución Hitachi 2500, con un voltaje acelerador de 10 KV.

3 Resultados y Análisis

3.1 Efecto de la temperatura de sustrato sobre las propiedades opto-eléctricas de películas delgadas de ZnSe

La Figura 4(a) presenta la respuesta espectral (SR) de la fotoconductividad obtenida en las películas delgadas de ZnSe depositadas a diferentes temperaturas de sustrato.

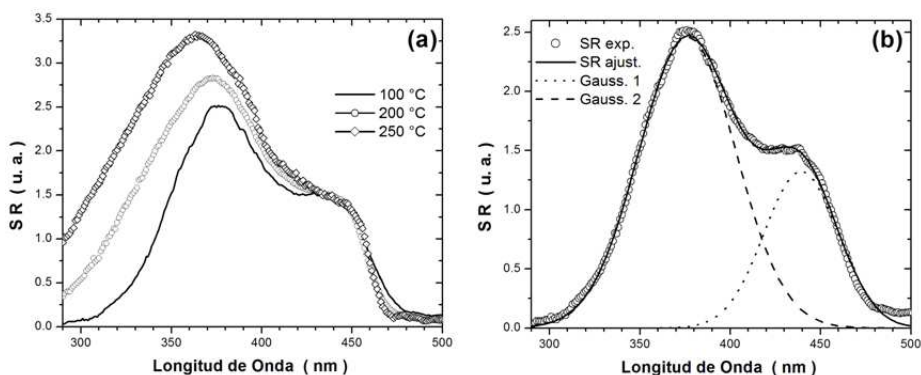


Figura 4: (a) Curvas de respuesta fotoconductorora en muestras preparadas a diferentes temperaturas de sustrato y (b) Ajuste en gaussianas de SR de la muestra depositada a 100 °C.

De la figura se observa que la intensidad y el ancho de la señal de SR aumentan a medida que la temperatura de sustrato crece. De otro lado, se observa que las curvas presentan dos picos ubicados alrededor de 370 y 442 nm. Realizando la deconvolución de la curva utilizando dos gaussianas, se obtuvo la posición exacta de los máximos de las dos contribuciones a la señal de SR, Figura 4(b). Los valores de energía asociados a cada máximo y la diferencia energética entre los diferentes picos se presentan en la Tabla 1, para cada una de las muestras.

Tabla 1: Valores de las longitudes de onda y energías equivalentes asociadas a transiciones banda a banda del material como función de la temperatura de sustrato determinados a partir del análisis de la respuesta espectral.

T_s (°C)	Pico N°1		Pico N°2		Diferencia
	λ (nm)	$E(\Gamma_7^V \sim \Gamma_6^C)$ (eV)	λ (nm)	$E_g(\Gamma_8^V \sim \Gamma_6^C)$ (eV)	$E - E_g$
100	375	3.29	438	2.82	0.47
200	369	3.34	441	2.80	0.54
250	361	3.42	443	2.79	0.63

La posición energética de cada uno de los picos están asociados a mecanismos de absorción intrínseca entre los diferentes niveles energéticos de la banda de valencia y de conducción del material, estas transiciones son conocidas como $E(\Gamma_7^V \sim \Gamma_6^C)$ y $E_g(\Gamma_8^V \sim \Gamma_6^C)$ en la estructura de bandas del ZnSe siendo la primera la más intensa [14].

Por otro lado, en la Figura 5 se observan las microfotografías de la superficie de las películas delgadas preparadas a temperaturas de sustrato de 100, 200 y 250 °C. De las fotografías se observa que las muestras preparadas a bajas temperaturas de sustrato presentan superficies planas y uniformes, sin embargo en la magnificación utilizada no es posible observar con claridad la presencia de granos, pero es muy probable que estos existan y su tamaño promedio sea muy pequeño. Al aumentar la temperatura de sustrato la superficie se vuelve rugosa y se evidencia la presencia de granos de mayor tamaño. La presencia o no de granos y su tamaño afecta las condiciones del transporte eléctrico del material y en especial el transporte de los portadores de exceso generados por la luz. El proceso de fotoconductividad se da a través de la generación y recombinación de carga y el transporte de la misma hasta los electrodos. La generación y recombinación de car-

ga cambia las concentraciones de portadores de equilibrio y de exceso. El transporte de carga hacia los electrodos está caracterizado por la movilidad del portador, la cual está afectada por los diferentes mecanismos de transporte inherentes al material. Entre los más importantes se encuentran la interacción con fonones y los otros electrones. En materiales policristalinos la movilidad es afectada por la presencia de fronteras de grano. Una vez generado el portador este debe llegar a los electrodos pasando por regiones compuestas por granos y por fronteras de grano.

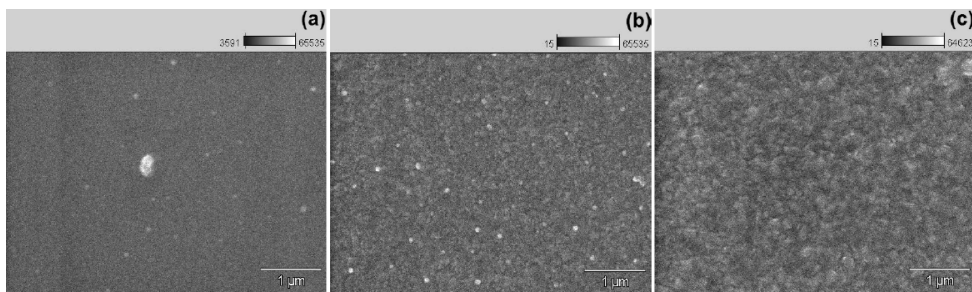


Figura 5: Microfotografías superficiales en muestras preparadas a temperaturas de sustrato de 100 (a), 200 (b) y 250 °C (c) Usando de SEM

Al relacionar las características morfológicas del material y las curvas de SR se observa que para temperaturas bajas los portadores de exceso deben pasar por una región compuesta de cristalitas muy pequeños rodeados por fronteras de grano. Al ser el grano tan pequeño, en su recorrido hacia los electrodos, el portador se encuentra en promedio con una gran cantidad de fronteras de grano lo que intensifica los mecanismos de captura o dispersión de carga ocasionando una reducción en la señal de respuesta espectral. Al aumentar la temperatura de sustrato el tamaño del cristallito crece, lo que reduce en promedio la cantidad de fronteras de grano que ven los portadores de exceso en su viaje hacia los electrodos, mejorándose notoriamente el proceso de transporte, lo que ocasiona un incremento en la señal de fotocorriente.

3.2 Efecto de la temperatura de sustrato sobre el tiempo de respuesta de películas delgadas de ZnSe

La Figura 6 muestra las curvas de respuesta temporal de las películas delgadas de ZnSe como función de la temperatura de sustrato, para un voltaje de polarización de 20 Voltios y un haz de iluminación de 370 nm de longitud de onda.

Durante la iluminación la señal de fotocorriente se incrementa rápidamente y cuando se suspende la luz la señal decae con el tiempo. El crecimiento y decaimiento de la señal de fotoconductividad siguen un comportamiento exponencial. Por otro lado, se observa que a medida que aumenta la temperatura de sustrato el voltaje de saturación aumenta.

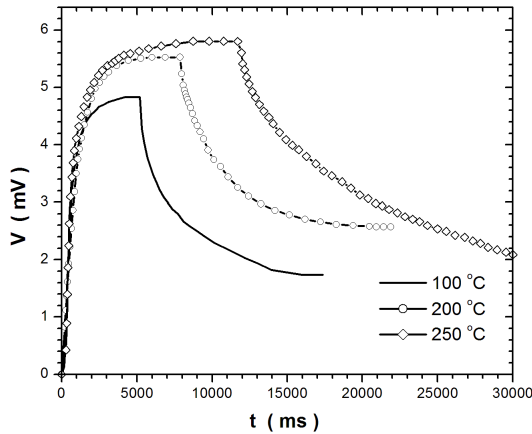


Figura 6: Curvas de respuesta temporal (crecimiento y decaimiento) de películas delgadas de ZnSe en función de la temperatura de sustrato.

La Figura 7 muestra las curvas de relajación del foto-voltaje de las muestras en función del voltaje de polarización para las películas delgadas de ZnSe depositadas a 100, Figura 7(a); 200, Figura 7(b) y 250, Figura 7(c) °C, respectivamente, iluminadas con un haz de luz de 370 nm.

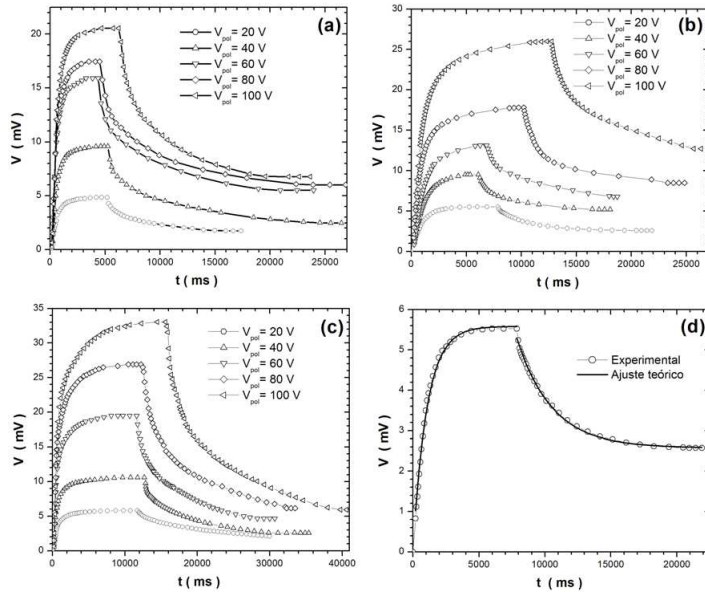


Figura 7: Curvas de respuesta temporal (crecimiento y decaimiento) de películas delgadas de ZnSe en función del voltaje de polarización para temperaturas de sustrato de 100 (a), 200 (b) y 250 °C (c). Curva de relajación de muestra depositadas a 200 °C y polarizada a 20 voltios ajustada teóricamente (d).

De las figuras se observa que el voltaje de saturación aumenta linealmente con el voltaje de polarización. Este comportamiento era de esperarse porque la densidad de corriente es proporcional al campo eléctrico aplicado. En la Figura 7d se presenta con línea continua el ajuste teórico de una de las curvas de relajación, cuya curva de crecimiento fue ajustada a la función exponencial de la forma

$$V(t) = V_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_c}} \right) \quad (1)$$

donde τ_c es el tiempo de vida de los portadores en el momento en que es iluminado el material y V_0 es el voltaje de saturación. Así mismo, la curva de decrecimiento fue ajustada a una función de la forma:

$$V(t) = V_0 e^{-\frac{t}{\tau_d}} \quad (2)$$

donde τ_d tiempo de vida de los portadores en el momento en que es suspendida la iluminación en el material. Lo anterior, permitió determinar los tiempos de vida τ_c y τ_d los cuales se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2: Valores de los tiempos de vida: τ_c y τ_d obtenidos de las curvas de respuesta temporal (Figura 7) en función de la temperatura de sustrato y voltajes de polarización, iluminados con un haz de luz de 370 nm de longitud de onda.

V_{pot} (V)	Temperatura de Sustrato					
	100 °C		200 °C		250 °C	
	τ_c (ms)	τ_d (ms)	τ_c (ms)	τ_d (ms)	τ_c (ms)	τ_d (ms)
20	1470	2507	1136	2677	800	7022
40	1265	4235	900	1963	763	4910
60	1190	3495	869	3038	746	4155
80	1052	3187	800	1465	719	3481
100	1020	2437	752	2570	689	3895

En la Tabla 2, se observa claramente que los tiempos de vida τ_c son pequeños comparados con los tiempos de vida τ_d . Esta diferencia en los tiempos indica que dentro de las películas se presentan diferentes mecanismos de transporte que actúan simultáneamente.

De la tabla se observa que los tiempos de crecimiento disminuyen en al menos un orden de magnitud al incrementar la temperatura de sustrato desde 100 a 250 °C. Esta disminución puede estar asociada con el aumento del tamaño de grano en las muestras. Como se mencionó en la sección anterior, las muestras preparadas a temperaturas de sustrato bajas presentan un crecimiento policristalino con cristalitas de dimensión reducida rodeados por fronteras de grano. En las muestras preparadas a bajas temperaturas de sustrato la densidad de fronteras de grano por unidad de volumen es alta. Estas fronteras de grano actúan como sitios de captura de carga, estos centros después de cierto tiempo van liberando la carga lo que incrementa el tiempo de respuesta de las muestras [15]. Al incrementar la temperatura de sustrato el tamaño de grano aumenta y la densidad de fronteras disminuye en el material lo que implica también una reducción en la densidad

de trampas lo que ocasiona que el tiempo disminuya.

4 Conclusiones

Se prepararon películas delgadas de ZnSe por evaporación térmica a diferentes temperaturas de sustrato. Las muestras presentaron excelente respuesta fotoconductoras entre 290 y 500 nm. La respuesta espectral (SR) y temporal de las películas de ZnSe dependen de la morfología y de la temperatura de sustrato. Las señales de SR están formadas por dos contribuciones a la fotocorriente provenientes de transiciones intrínsecas entre las bandas de valencia y la de conducción. Estas transiciones son nombradas usualmente como $E(\Gamma_7^V \sim \Gamma_6^C)$ y $E_g(\Gamma_8^V \sim \Gamma_6^C)$ y los valores de energía encontrados son respectivamente de 3,35 y 2,80 eV. Se encontró que los tiempos de respuestas de las películas delgadas de ZnSe disminuyen con la temperatura de sustrato debido principalmente a que, en las muestras el tamaño de grano aumenta y la densidad de fronteras de grano disminuye al aumentar la temperatura de sustrato.

Referencias

- [1] M. Godlewski, E. Guziewicz, K. Kopalko, E. Ąusakowska, E. Dynowska, M. M. Godlewski, E. M. Goldys, and M. R. Phillips, "Origin of white color light emission in ALE-grown ZnSe," *Journal of Luminescence*, vol. 102-103, no. 0, pp. 455–459, 2003. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022231302005975> 24
- [2] T. K. Lin, S. J. Chang, Y. Z. Chiou, C. K. Wang, S. P. Chang, K. T. Lam, Y. S. Sun, and B. R. Huang, "Homoepitaxial ZnSe {MIS} photodetectors with SiO₂ and {BST} insulator layers," *Solid-State Electronics*, vol. 50, no. 5, pp. 750–753, 2006. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038110106000669> 24
- [3] L. Chen, J. S. Lai, X. N. Fu, J. Sun, Z. F. Ying, J. D. Wu, H. Lu, and N. Xu, "Growth of ZnSe nano-needles by pulsed laser deposition and their application in polymer/inorganic hybrid solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 529, no. 0, pp. 76–79, 2013. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609012001691> 24

- [4] Y. P. Leung, W. C. H. Choy, and T. I. Yuk, "Linearly resistive humidity sensor based on quasi one-dimensional ZnSe nanostructures," *Chemical Physics Letters*, vol. 457, no. 1–3, pp. 198–201, 2008. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000926140800482X> 24
- [5] L.-W. Jiang, J. Zhou, X.-Z. Yang, X.-N. Peng, H. Jiang, D.-Q. Zhuo, L.-D. Chen, and X.-F. Yu, "Microwave-assisted synthesis of surface-passivated doped ZnSe quantum dots with enhanced fluorescence," *Chemical Physics Letters*, vol. 510, no. 1–3, pp. 135–138, 2011. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261411006294> 24
- [6] N. Ohtani, T. Nakamura, H. Sumiya, F. Hasegawa, S. Sarayama, T. Taniguchi, K. Watanabe, S. Fujiwara, Y. Kashiwaba, I. Niikura, T. Kimoto, T. Egawa, H. Okushi, K. Onabe, K. Tadatomo, K. Hiramatsu, A. Yoshikawa, H. Kawanishi, K. Akimoto, T. Yao, and T. Hanada, "Crystal Growth," in *Wide Bandgap Semiconductors SE - 6*, K. Takahashi, A. Yoshikawa, and A. Sandhu, Eds. Springer Berlin Heidelberg, 2007, pp. 329–445. [Online]. Available: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-47235-3_6 24
- [7] Y. Gu, I. L. Kuskovsky, and G. F. Neumark, "ZnSeTe Rediscovered: From Isoelectronic Centers to Quantum Dots," in *Wide Bandgap Light Emitting Materials and Devices*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007, pp. 145–178. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1002/9783527617074.ch4> 24
- [8] E. M. Gavrushchuk, "Polycrystalline Zinc Selenide for IR Optical Applications," *Inorganic Materials*, vol. 39, no. 9, pp. 883–899, 2003. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1023/A%3A1025529017192> 25
- [9] G. Perna, V. Capozzib, M. Plantamura, A. Minafraa, P. Biagi, S. Orlandod, V. Marotta, and A. Giardini, "Structural and optical properties of pulsed laser-deposited ZnSe films," *Applied Surface Science*, vol. 186, no. 1–4, pp. 521–526, 2002. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433201007607> 25
- [10] M. S. Hossain, R. Islam, M. Shahjahan, and K. A. Khan, "Studies on the thermoelectric effect in semiconducting ZnTe thin films," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 19, no. 11, pp. 1114–1121, 2008. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1007/s10854-007-9483-2> 25
- [11] J. Yim, D. Chen, G. Brown, and J. Wu, "Synthesis and Ex situ doping of ZnTe and ZnSe nanostructures with extreme aspect ratios," *Nano Research*, vol. 2, no. 12, pp. 931–937, 2009. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1007/s12274-009-9095-7> 25

- [12] S. Li, Y. Jiang, D. Wu, B. Wang, Y. Zhang, J. Li, X. Liu, H. Zhong, L. Chen, and J. Jie, “Structure and electrical properties of p-type twin ZnTe nanowires,” *Applied Physics A*, vol. 102, no. 2, pp. 469–475, 2011. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-010-6242-7> 25
- [13] A. Rizzo, M. A. Tagliente, L. Caneve, and S. Scaglione, “The influence of the momentum transfer on the structural and optical properties of ZnSe thin films prepared by r.f. magnetron sputtering,” *Thin Solid Films*, vol. 368, no. 1, pp. 8–14, 2000. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609099011049> 25
- [14] B. Pejova, “The higher excited electronic states and spin-orbit splitting of the valence band in three-dimensional assemblies of close-packed ZnSe and CdSe quantum dots in thin film form,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 181, no. 8, pp. 1961–1969, 2008. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459608001813> 28
- [15] K. G. Rao, K. V. Bangera, and G. K. Shivakumar, “Photoconductivity and photo-detecting properties of vacuum deposited ZnSe thin films,” *Solid State Sciences*, vol. 13, no. 11, pp. 1921–1925, 2011. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1293255811002597> 32